

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 348 166**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

**N° 77 10511**

(54)

Procédé et dispositif pour la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 03 C 17/08; C 03 B 15/04, 18/00; C 23 C 11/00.

(22)

Date de dépôt ..... 4 avril 1977, à 10 h 30 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 13 avril 1976, n. 15.064/1976 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 10-11-1977.

(71)

Déposant : BFG GLASSGROUP ( Groupement d'intérêt économique régi par l'ordonnance française du 23 septembre 1967), résidant en France.

(72)

Invention de : Robert Leclercq, Philéas Capouillet et Albert Van Cauter.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention a trait à un procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre, dans lequel on met ladite face en contact, alors qu'elle est à température élevée, avec un milieu gazeux constitué de ou contenant une substance ou des substances en phase gazeuse, cette substance ou ces substances subissant une réaction chimique ou une décomposition pour former ledit métal ou ledit composé métallique sur ladite face. L'invention a également trait à un dispositif destiné à mettre un tel procédé en oeuvre.

Les procédés de l'espèce susdite sont utilisés pour former des revêtements qui modifient la couleur apparente du verre et/ou qui présentent d'autres propriétés requises vis-à-vis des radiations incidentes, par exemple la propriété de réfléchir les infrarouges.

Les procédés connus ne permettent pas toujours d'obtenir des revêtements ayant des propriétés satisfaisantes. On rencontre des difficultés lorsque l'on veut former des revêtements avec une rapidité suffisante pour s'inscrire dans des programmes de production industrielle et/ou lorsque l'on veut former des revêtements qui ont une qualité satisfaisante, par exemple en ce qui concerne l'uniformité de leur épaisseur et leurs propriétés optiques.

L'objet de la présente demande de brevet est un procédé de revêtement qui procure des avantages importants en ce qui concerne la fiabilité et la constance avec lesquelles des revêtements de bonne qualité peuvent être formés et/ou en ce qui concerne les vitesses de revêtement élevées qui peuvent être atteintes.

Le procédé selon l'invention, qui est de l'espèce susdite, est caractérisé en ce que l'on fait s'écouler le milieu gazeux le long de la face à revêtir en une couche substantiellement non turbulente, le long d'un passage d'écoulement qui est délimité en partie par la face du verre et qui mène à un conduit d'évacuation par lequel le milieu résiduel est écarté de ladite face.

Un des facteurs qui contribuent à l'obtention de bons résultats par ce procédé, est l'établissement d'une couche en écoulement, substantiellement dépourvue de turbulence, du milieu gazeux en contact avec la face à revêtir. L'écoulement du milieu gazeux le long du passage d'écoulement est considéré comme étant substantiellement non turbulent s'il est substantiellement dépourvu de courants de circulation locaux ou de tourbillons locaux qui donnent lieu à une augmentation notable à la résistance à l'écoulement.

En d'autres termes, l'écoulement est de préférence laminaire, mais une ondulation du fluide ou de menus remous peuvent être tolérés, pourvu que le métal ou le composé métallique requis soit formé substantiellement uniquement dans une couche limite, en contact avec la surface chaude du substrat et ne forme pas, dans une mesure significative, un précipité dans le courant fluide.

Des expériences indiquent que, par comparaison avec les procédés connus jusqu'à présent, le procédé selon l'invention permet de former plus facilement un revêtement, par exemple un revêtement d'oxyde métallique, assurant un recouvrement uniforme de la surface du substrat. La supériorité du nouveau procédé paraît particulièrement évidente lorsqu'on tente de faire croître les revêtements rapidement par exemple à une vitesse d'au moins 700 Å d'épaisseur de revêtement par seconde. L'invention présente donc une importance spéciale pour déposer des revêtements sur des rubans de verre en cours de production continue à grande vitesse, par exemple à des vitesses qui dépassent 2 mètres par minute et qui dépassent même 10 mètres par minute, comme c'est souvent le cas lorsqu'on utilise le procédé de flottage.

On évite plus facilement les dépôts parasites sur la surface du substrat lorsque le passage d'écoulement à l'intérieur duquel le revêtement se forme, est de faible hauteur. De préférence, la hauteur du passage d'écoulement, mesurée normalement à la face du substrat, ne dépasse en aucun point 40 mm.

Le passage d'écoulement peut avoir une hauteur uniforme ; il peut aussi avoir une hauteur qui augmente ou qui diminue suivant sa longueur, dans la direction dans laquelle l'écoulement du gaz a lieu.

Il est avantageux que la hauteur du passage d'écoulement diminue dans la direction d'écoulement du gaz qui y passe, au moins sur une partie terminale de sa longueur, qui aboutit au conduit d'évacuation. L'emploi d'un passage d'écoulement qui s'amenuise de cette façon permet d'éviter plus facilement une turbulence nocive dans la couche de gaz en écoulement. De préférence, le passage d'écoulement s'amenuise sur au moins la majeure partie de sa longueur. Un angle d'inclinaison de 10° ou moins est habituellement satisfaisant.

Pour obtenir les meilleurs résultats, il est toujours désirable que le revêtement soit formé progressivement sur des parties successives de la face du substrat. L'invention peut être appliquée

pour déposer continûment un revêtement sur une face d'un ruban de verre continu et, dans ce cas, il est évidemment inévitable que le passage d'écoulement ne s'étend que sur une partie de la longueur de ladite face et, de ce fait, le passage d'écoulement doit être déplacé relativement au substrat pendant l'exécution du procédé. Toutefois, même lorsque l'on revêt une feuille, il est préférable que le passage d'écoulement n'occupe qu'une partie d'au moins une dimension de la surface à revêtir et que le passage d'écoulement se déplace relativement au substrat, de manière à former le revêtement progressivement sur des parties successives de la face.

De préférence, ce déplacement relatif a lieu dans une direction parallèle à la direction dans laquelle un gaz s'écoule le long du passage d'écoulement. Dans ce cas, toutes les parties revêtues successives de la face sont exposées aux mêmes conditions de revêtement, intégrées sur la longueur du passage d'écoulement.

Toutefois, dans certains cas, de bons résultats peuvent être obtenus en opérant un tel déplacement relatif dans une direction normale à ladite direction d'écoulement du gaz le long du substrat. Par exemple, pour déposer un revêtement sur une feuille, le passage d'écoulement peut s'étendre le long d'une dimension de la feuille et le long d'une partie seulement de l'autre dimension de la feuille et cette dernière peut être déplacée parallèlement à cette autre dimension.

Les avantages du procédé selon l'invention sont particulièrement marqués lorsque le procédé est utilisé pour revêtir la face supérieure d'un ruban de verre qui se déplace de façon continue à une vitesse d'au moins 2 mètres par minute, parallèlement à son axe longitudinal et dans la direction de l'écoulement du gaz par le passage d'écoulement. Le passage d'écoulement peut être assez court, ce qui est important si l'on considère l'espace limité qui est disponible dans bien des installations de production et de traitement de rubans de verre continus. Généralement, il est préférable que la longueur du passage d'écoulement (c'est-à-dire sa dimension, mesurée dans la direction de l'écoulement du gaz qui y passe) ne dépasse pas 2,0 mètres. La longueur du passage d'écoulement ne doit toutefois, de préférence, pas être inférieure, en tous cas, à 10 cm.

L'invention a été primitivement conçue en vue de la formation de revêtements d'oxyde métallique de bonne qualité sur

des substrats de verre. Toutefois, l'invention peut être mise en oeuvre pour former des revêtements d'autres composés métalliques, par exemple pour former un revêtement de borure, de sulfure, de nitrure, de carbure ou d'arséniure métallique, en faisant réagir un composé métallique ou organométallique correspondant avec un composé halogéné du bore,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  ou un composé contenant de l'arsenic, en l'absence d'oxygène. L'invention peut aussi être mise en oeuvre pour former un revêtement métallique. Par exemple, on peut former un revêtement de nickel en décomposant du nickel carbonyle sous l'effet de la chaleur fournie par le substrat chaud, dans une atmosphère réductrice ou, tout au moins, en l'absence d'oxygène.

Pour former un revêtement d'oxyde métallique, l'invention comprend des procédés selon lesquels un courant d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène et un courant séparé de composé métallique vaporisé, avec lequel l'oxygène réagit pour former un revêtement d'oxyde métallique sur la face du substrat, sont amenés à s'écouler continûment dans ledit passage d'écoulement. Une réalisation particulièrement importante de l'invention, mise en oeuvre de cette manière, fait usage d'un courant de composé d'étain vaporisé et d'un courant ou de courants de gaz contenant de l'oxygène, pour former un revêtement d'oxyde d'étain.

Divers autres revêtements d'oxyde métallique peuvent être formés de cette manière, par exemple un revêtement de bioxyde de titane, en faisant réagir le tétrachlorure de titane avec l'oxygène. Le composé métallique vaporisé est habituellement dilué dans un gaz inerte, par exemple l'azote, et le courant des vapeurs peut contenir des ingrédients supplémentaires, destinés à modifier les propriétés du revêtement. Par exemple, le courant des vapeurs peut contenir le pentachlorure d'antimoine pour former le bioxyde d'antimoine, avec l'oxyde constituant l'ingrédient principal du revêtement.

Dans certains procédés, tels que ceux dont il a été question plus haut pour former un revêtement d'oxyde métallique, un courant de gaz, constitué de ou contenant un dit composé métallique vaporisé, est déchargé continûment dans ledit passage d'écoulement et induit un écoulement d'air dans et le long de ce passage.

Dans certains cas, le milieu gazeux qui pénètre dans le passage d'écoulement comprend une couche de composé métallique vaporisé et une couche de gaz oxydant qui s'écoule entre ladite couche de

composé métallique vaporisé et la face du substrat en voie de revêtement. Lorsqu'on procède de cette manière, l'écoulement de gaz oxydant, par exemple d'air, sous la couche de composé métallique vaporisé, favorise la formation rapide du revêtement, de sorte qu'il commence à se for-

5 mer sur le substrat à l'entrée ou près de l'entrée du passage d'écoulement.

Suivant une variante de procédé, le milieu gazeux qui pénètre dans le passage d'écoulement comprend une couche supérieure de gaz oxydant et une couche de composé métallique vaporisé

10 qui s'écoule sous ladite couche supérieure. Le composé métallique vaporisé peut pénétrer dans le passage en contact avec la face du substrat et, dans ce cas, la couche supérieure de gaz oxydant tend à empêcher le courant de composé métallique vaporisé de s'élever et de s'écarter de la face du substrat. Un système d'alimentation particulièrement avantageux

15 est celui dans lequel un courant de composé métallique vaporisé pénètre dans le passage d'écoulement entre des courants de gaz oxydant situés respectivement au-dessus et en dessous du courant de composé vaporisé. Ceci a pour résultat d'écarter le courant de composé métallique vaporisé de la surface supérieure du passage d'écoulement, ce qui supprime ou

20 réduit le dépôt d'oxyde sur cette surface et de favoriser, en même temps, une formation rapide du revêtement d'oxyde métallique sur le substrat de verre, grâce au courant inférieur de gaz oxydant.

Comme il a déjà été indiqué, un des avantages de l'invention consiste en ce que des revêtements de bonne qualité peu-

25 vent être formés très rapidement. Cet avantage potentiel est obtenu dans des modes de réalisation du procédé dans lesquels la composition du milieu gazeux qui s'écoule par le passage d'écoulement et les conditions de température auxquelles ce milieu est exposé, sont telles que le revêtement se forme sur la face du substrat à raison d'au moins 700 Å par

30 seconde. Le procédé ainsi mis en oeuvre peut être utilisé pour former des revêtements optiques sur un ruban de verre animé d'un mouvement rapide, par exemple sur un ruban qui progresse, par exemple à la vitesse de 2 mètres par minute ou davantage, par exemple à une vitesse supérieure à 10 mètres par minute, comme c'est souvent le

35 cas dans le procédé de flottage.

L'invention comprend un procédé de revêtement d'un ruban de verre continu qui se déplace parallèlement à son axe lon-

gitudinal dans la même direction que la direction de l'écoulement gazeux le long dudit passage d'écoulement, caractérisé en ce que le milieu gazeux qui s'écoule le long dudit passage d'écoulement provient au moins en partie d'un courant de gaz qui pénètre dans ledit passage à partir

5 d'un parcours qui fait un angle de  $45^\circ$  ou moins avec ladite face. Un tel procédé peut être exécuté très commodément dans bien des installations existantes de production de verre plat, parce que un conduit ou des conduits de décharge de gaz, peuvent être installés en modifiant légèrement ou en ne modifiant pas du tout l'implantation de l'installation. L'apport du

10 courant ou d'un courant de gaz sous un angle de  $45^\circ$  ou moins par rapport à la face à revêtir conduit en outre à l'obtention de revêtements dont la structure est relativement homogène ou uniforme, par exemple une structure qui présente un arrangement régulier des cristaux.

La décharge de gaz dans le passage d'écoulement

15 sous un angle aigu par rapport au ruban est aussi favorable à l'établissement de l'écoulement non turbulent du milieu gazeux requis, le long du passage d'écoulement. Lorsque un procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre de manière que le milieu gazeux qui s'écoule le long d'un tel passage provient de deux ou de plusieurs courants d'alimentation en gaz

20 qui sont déchargés séparément dans ledit passage, l'un au-dessus de l'autre, on peut réaliser un écoulement bien contrôlé d'un tel milieu le long du passage même lorsque un ou plusieurs, mais non pas tous les courants d'alimentation sont déchargés sous un angle de moins de  $45^\circ$  sur le ruban ; toutefois, pour obtenir les meilleurs résultats, il est préférable que l'angle moyen de tels courants avec le ruban soit inférieur à

25  $45^\circ$ . Dans certains modes de réalisation de l'invention, le milieu gazeux qui s'écoule le long du passage provient de courants d'alimentation gazeux de différentes compositions, qui pénètrent dans le passage à partir de parcours qui font entre-eux un angle de  $20$  à  $35^\circ$ .

30 La décharge de courants gazeux dans le passage d'écoulement sous une certaine inclinaison vis-à-vis du substrat tel que décrit plus haut peut aussi être avantageusement adoptée lorsqu'on dépose un revêtement sur des feuilles de verre individuelles ou une partie de ces feuilles. Toutefois, compte tenu des particularités propres d'une

35 installation industrielle donnée, le choix des positions des conduits d'alimentation de gaz n'est habituellement pas aussi restreint que dans un dispositif de formation de verre plat. Lorsqu'on revêt une feuille indi-

viduelle, on peut introduire un ou plusieurs courants de gaz dans le passage d'écoulement, parallèlement à la feuille, si c'est nécessaire.

De préférence, le conduit d'évacuation a la forme d'une cheminée dirigée vers le haut, à partir de la face du substrat en voie de revêtement. La manière dont l'écoulement a lieu le long du passage d'écoulement est influencée par les forces d'aspiration qui existent à la sortie d'un tel passage d'écoulement. L'utilisation d'une cheminée qui est dirigée vers le haut, à partir de la face, s'est avérée très favorable à la qualité du revêtement. D'autres agencements du conduit d'évacuation sont encore possibles. Par exemple, le conduit peut être agencé de manière telle que les gaz qui atteignent la sortie du passage d'écoulement soient retirés latéralement par une ou plusieurs conduites transversales. Un agencement particulier réalisable consiste à diviser l'entrée du conduit en une série de passages, disposés côte à côte, ainsi qu'il est décrit plus loin.

Il est avantageux d'utiliser un conduit d'évacuation qui comprend plusieurs passages séparés, disposés côte à côte et répartis en travers, de substantiellement toute la largeur du parcours d'écoulement de gaz par le passage d'écoulement. L'évacuation du gaz par les différents passages du conduit d'évacuation ou par différents groupes de passages peut être réglée indépendamment, par exemple au moyen d'extracteurs contrôlables individuellement, de manière à établir un profil déterminé de débits en travers de la largeur du passage d'écoulement.

Une importance particulière est attachée à la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention pour déposer un revêtement sur un ruban de verre qui progresse à partir d'une cuve de flottage et, dans ce domaine d'application du procédé, on donne la préférence à des procédés dans lesquels le passage d'écoulement est situé en aval de la sortie de la cuve de flottage, dans une zone où le verre a une température comprise entre 100° et 650°C.

L'invention comprend un dispositif convenant à la mise en oeuvre d'un procédé de revêtement selon l'invention, tel qu'il est défini ci-dessus. Un dispositif selon l'invention comprend des moyens de support du substrat, des moyens de chauffage du substrat, des moyens d'alimentation en milieu gazeux d'un espace dans lequel la face à revêtir est exposée, et des moyens d'évacuation du milieu inutilisé hors de cet espace, et est caractérisé en ce qu'il comprend un



capot qui est monté de manière qu'il délimite, avec la face à revêtir du substrat, un passage d'écoulement de faible hauteur, en ce que lesdits moyens d'alimentation sont agencés pour décharger un milieu gazeux dans ledit passage d'écoulement à une de ses extrémités, et en ce que l'extré-  
5 mité opposée dudit passage d'écoulement de faible hauteur mène à un conduit d'évacuation par lequel le milieu résiduel peut être écarté de ce passage.

Le dispositif selon l'invention, tel qu'il est défini plus haut, peut posséder une ou plusieurs particularités qui permettent  
10 de mettre en oeuvre une quelconque ou plusieurs des diverses particularités facultatives du procédé, décrites plus haut. Il est fait, en particulier, référence au placement du capot afin de délimiter, avec le substrat, lorsqu'il est supporté par le dispositif, un passage d'écoulement dont la hauteur (mesurée normalement à la face du substrat à revêtir) ne dépasse  
15 se en aucun point 40 mm ; à l'emploi d'un capot qui forme un passage d'écoulement qui va en s'amenuisant ; et à l'emploi d'un capot dont la longueur ne dépasse pas 2,0 mètres et n'est pas inférieure à 10 cm. Comme le montre également la description des diverses particularités préférables de procédé, les moyens de support du substrat sont agencés  
20 de préférence de manière à déplacer le substrat dans la même direction que celle dans laquelle le gaz s'écoule le long du passage d'écoulement de faible hauteur.

En ce qui concerne les moyens d'alimentation en gaz, il est préférable d'utiliser un ou plusieurs conduits d'alimentation,  
25 disposés de manière à décharger un courant ou des courants de gaz sous un certain angle par rapport au substrat, comme il a été dit plus haut.

Le conduit d'évacuation comprend de préférence une cheminée dirigée vers le haut à partir de l'extrémité de sortie du capot. La cheminée est avantageusement construite de manière telle que  
30 sa paroi arrière soit inclinée vers le haut et vers l'arrière à partir de la base de la cheminée, par rapport à l'avant de la cheminée. On a trouvé que cette forme exerce une influence favorable sur l'écoulement du milieu gazeux le long du passage d'écoulement de faible hauteur et hors de ce dernier.

35 Dans un appareil selon l'invention d'une forme qui est particulièrement favorable, les moyens d'alimentation en gaz comprennent un conduit d'alimentation dont la sortie est en forme de fen-

te, qui s'étend sur la largeur du passage d'écoulement de faible hauteur, et le conduit d'évacuation comprend plusieurs passages qui sont disposés côte à côte et répartis substantiellement sur toute la largeur d'un tel passage d'écoulement. Le conduit d'évacuation peut, par exemple, com-  
5 prendre une conduite qui forme une cheminée, munie d'un extracteur, par exemple un ventilateur, et avoir une entrée en forme de fente, qui s'étend sur la largeur du capot à son extrémité de sortie, ladite entrée étant subdivisée intérieurement par des chicanes ou des cloisons en une série de passages d'évacuation.

10 Divers procédés et dispositifs conformes à l'invention vont maintenant être décrits, à titre d'exemple. Dans les exemples, il est fait référence aux formes de dispositif conformes à l'invention qui sont représentées par les dessins schématiques annexés. Dans ces dessins, les figures 1 et 2 sont respectivement des coupes  
15 en élévation latérale et en plan d'un dispositif de revêtement, la figure 2 étant une coupe suivant la ligne II-II de la figure 1. La figure 3 est une coupe en élévation latérale d'un second dispositif de revêtement. La figure 4 est une coupe en plan d'un troisième dispositif de revêtement.

20 Exemple 1.

Un dispositif de revêtement selon les figures 1 et 2 est utilisé pour déposer un revêtement sur un ruban de verre 1 qui se déplace, dans le sens indiqué par la flèche 2, à partir d'une cuve de flottage (non représentée), dans laquelle le ruban de verre est formé par  
25 un procédé de flottage sur un bain d'étain fondu. Le ruban de verre a une vitesse de 15 mètres par minute et est supporté, au poste de revêtement, par des rouleaux 3.

Le poste de revêtement est situé dans un compartiment 4 d'une galerie horizontale qui a une voûte réfractaire 5 et  
30 une sole réfractaire 6, ainsi que des parois latérales réfractaires 7 et 8, les extrémités du compartiment étant formées par des écrans réfractaires déplaçables 9,10. Le dispositif de revêtement peut être disposé à l'intérieur d'une partie de la galerie de recuisson d'un ruban de verre ou en un point situé entre la cuve de flottage et la galerie de recuisson.

35 Le dispositif de revêtement comprend un récipient 11, contenant un mélange de gaz et ayant une tuyère d'alimentation 12 qui s'étend substantiellement sur toute la largeur du ruban de verre.

La tuyère d'alimentation 12 pénètre dans l'entrée d'un passage d'écoulement de faible hauteur 13, délimité en partie par un capot 14 et en partie par la face supérieure du ruban de verre. La partie supérieure du capot 14 est inclinée légèrement vers le bas, dans le sens de l'écoulement du gaz, de manière que le passage d'écoulement de gaz 13 diminue légèrement en hauteur vers sa sortie. La longueur du passage 13 est de 50 cm et sa hauteur varie de 25 mm à son entrée à 10 mm à sa sortie. A l'endroit de cette sortie, le capot est relié à une cheminée 15. La paroi avant 16 de la cheminée est verticale, mais la partie inférieure 17 de sa paroi arrière est inclinée vers le haut et vers l'arrière par rapport à cette paroi avant.

La cheminée 15 est subdivisée intérieurement par des cloisons, telles que 18, en une pluralité de passages d'évacuation qui sont disposés côte à côte et répartis substantiellement sur toute la largeur du parcours des gaz évacués.

Un mélange de vapeurs, contenant  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{SbCl}_5$  formé à partir d'une phase liquide contenant ces ingrédients sous un rapport volumique de 100 : 1 et entraîné par un courant d'azote, est délivré par le récipient 11 en passant par la tuyère d'alimentation 12.

La température du ruban de verre, dans la région située sous l'entrée du passage d'écoulement 13, est de l'ordre de  $585^\circ\text{C}$ .

L'alimentation en mélange de vapeurs dans le passage d'écoulement 13 et les forces de tirage s'exerçant par la cheminée 15, sont réglés de manière à établir, le long dudit passage, un écoulement substantiellement non turbulent de vapeurs mélangées avec l'air induit dans le passage par la décharge du courant de vapeurs, ainsi que le suggèrent les flèches figurant sous la tuyère d'alimentation 12. Ce réglage est en outre tel qu'un revêtement composé essentiellement de  $\text{SnO}_2$  et d'une petite quantité de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  servant d'agent dopant et ayant une épaisseur de 2.500 Å se forme sur le ruban de verre en mouvement. Le réglage des forces de tirage peut être effectué par exemple en utilisant un ventilateur réglable disposé dans la cheminée 15.

Le revêtement déposé sur le verre présente une teinte verte en réflexion. Le verre revêtu a une très bonne transmission de la lumière visible et réfléchit une partie importante des radiations

incidentes situées dans l'infrarouge lointain.

L'émissivité du revêtement est de 0,4 ; sa transmission lumineuse diffuse est pratiquement nulle.

L'examen du revêtement montre qu'il a une  
5 structure homogène et une épaisseur ainsi que des propriétés optiques uniformes.

Un procédé de revêtement tel que celui qui a été décrit ci-dessus peut être mis en oeuvre de la même manière pour déposer un revêtement sur un ruban continu de verre plat qui se déplace à partir  
10 de la chambre d'étirage d'une machine d'étirage du type Libbey-Owens. Le compartiment 4 peut, par exemple, être situé à l'intérieur de la galerie de recuisson contiguë à cette machine d'étirage.

#### Exemple 2.

Un procédé de revêtement est mis en oeuvre de la même manière que dans l'Exemple 1, mais le mélange des vapeurs, constituant la composition formant le revêtement, est issu d'une solution d'acétate stanneux contenant une petite quantité de  $\text{SbCl}_3$  dans l'acide acétique glacial, le  $\text{SbCl}_3$  étant ajouté en tant qu'agent dopant.

Le mélange des vapeurs issu de cette solution  
20 est entraîné dans un courant d'azote d'où toute trace d'oxygène a été éliminée et mis en contact avec le ruban de verre. Le ruban de verre a une température de l'ordre de  $585^\circ\text{C}$  à l'endroit du contact initial avec le mélange de vapeurs. Le ruban de verre se déplace à une vitesse de 6 mètres par minute.

Un revêtement de  $\text{SnO}_2$  contenant une petite quantité d'oxyde d'antimoine et ayant une épaisseur de 4000 Å se forme sur le ruban de verre. L'alimentation en vapeurs par la tuyère 12 et les forces de tirage par la cheminée 15 sont réglées de manière que l'écoulement des vapeurs soit maintenu substantiellement non turbulent le long du passage d'écoulement 13 et que les oxydes se forment substantiellement seulement dans la  
30 couche limite de vapeurs qui est en contact avec le ruban de verre chaud.

Le revêtement présente une teinte verdâtre en réflexion. Le revêtement présente une haute transmission des radiations lumineuses et réfléchit une partie importante des radiations de longueur d'onde  
35 située dans l'infrarouge lointain.

L'émissivité de la couche est de 0,3. La transmission lumineuse diffuse du revêtement est pratiquement nulle.

L'épaisseur de la couche et ses propriétés opti-

ques apparaissent comme vraiment uniformes et la structure est homogène sur toute la surface du revêtement.

Dans un autre procédé selon l'invention, des revêtements de bonne qualité ont été formés suivant le procédé qui vient d'être décrit, mais en utilisant, des vapeurs de  $ZrCl_4$ , entraînées par un courant d'air sec. On forme une couche de  $ZrO_2$ , ayant une teinte griséant en réflexion qu'en transmission.

#### Exemple 3.

En utilisant un dispositif de revêtement tel que celui qui est représenté aux figures 1. et 2 et qui est décrit dans l'exemple 1, on met des vapeurs d'isopropylate de titane ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ) entraînées par un courant d'azote, et déchargées par la tuyère d'alimentation 12, en contact avec un ruban de verre à un endroit où sa température est de l'ordre de  $605^\circ C$ . Le ruban se déplace à une vitesse de 7 mètres par minute.

L'alimentation en mélange de vapeurs et l'aspiration des gaz hors du passage d'écoulement 13 dans la cheminée 8 sont réglés de manière à établir un écoulement de vapeurs substantiellement non turbulent le long du passage 13, de manière à former sur le ruban de verre une couche de  $TiO_2$  d'une épaisseur de  $550 \text{ \AA}$ .

Le revêtement apparaît blanc en lumière réfléchie. L'indice de réfraction du revêtement est de 2,49. La transmission lumineuse diffuse du verre revêtu est pratiquement nulle.

L'examen du revêtement montre que son épaisseur, sa structure et ses propriétés optiques sont substantiellement uniformes.

#### Exemple 4.

Un appareil de revêtement, tel que celui représenté à la figure 3 est utilisé pour déposer un revêtement sur un ruban de verre 19 au cours de son transport par des rouleaux 20 à travers un compartiment 21 d'une galerie ayant une voûte et une sole réfractaires 22, 23. Le compartiment 21 a des parois terminales constituées par des écrans réfractaires déplaçables 24, 25. Le dispositif de revêtement comprend un capot 26, délimitant, avec la face supérieure du ruban de verre 19, qui se déplace longitudinalement de façon continue, un passage d'écoulement de gaz de faible hauteur, ayant une longueur de 40 cm et une hauteur uniforme de 15 mm, qui s'étend sur, substantiellement, toute la

largeur du ruban de verre. Deux tuyères d'alimentation 27 et 28 joignent respectivement les réservoirs de gaz 29 & 30 et l'entrée du passage d'écoulement horizontal, situé sous le capot 26. La tuyère d'alimentation 27 est inclinée sous un angle de  $30^\circ$  par rapport au ruban de verre, tandis que l'angle d'inclinaison de la tuyère 28 est de  $50^\circ$ . A sa sortie, le passage d'écoulement horizontal est subdivisé par des cloisons, telles que 31, en un certain nombre de parties disposées côte à côte et qui débouchent dans le conduit d'évacuation 32. Ce conduit comprend deux tubes d'évacuation horizontaux opposés, disposés perpendiculairement à l'axe longitudinal du capot 26. Chacun de ces tubes est pourvu d'un extracteur (non représenté).

Un ruban de verre est acheminé au travers du poste de revêtement à la vitesse de 17 mètres par minute. La température du verre au poste de revêtement est de  $580^\circ\text{C}$ . Des vapeurs d'acétylacétonate de fer, entraînées par un courant d'azote sec, sont amenées par la tuyère d'alimentation 27. Un courant d'oxygène est déchargé par la tuyère d'alimentation 28. L'alimentation en gaz par les tuyères 27 et 28 et les forces d'aspiration s'exerçant par le conduit d'évacuation sont réglés de manière que le mélange de gaz provenant des tuyères 27 et 28, soit maintenu en écoulement substantiellement non turbulent le long du passage d'écoulement situé sous le capot 26 et un revêtement de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ayant une épaisseur de l'ordre de 500 Å est formé sur le ruban de verre. Le revêtement apparaît jaune ambré en transmission. L'examen du revêtement montre que sa structure est homogène et qu'il a une épaisseur et des propriétés optiques uniformes.

Par un choix approprié des réactifs de départ, on peut former de la même façon un revêtement d'oxyde de cobalt. En utilisant un mélange de vapeurs adéquat, on peut former des revêtements présentant différentes colorations et comprenant un mélange d'oxydes, par exemple un mélange d'oxydes du groupe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dans le procédé de revêtement décrit ci-dessus, le compartiment 21 est situé dans une galerie de recuisson reliée à une cuve de flottage. Ce procédé de revêtement peut aussi bien être mis en oeuvre pour revêtir un ruban de verre issu d'une cuve de flottage, avant sa pénétration dans une galerie de recuisson.

Le procédé peut encore être utilisé pour revêtir un ruban de verre de toute autre origine, par exemple, un ruban fabriqué par le procédé d'étirage Libbey-Owens".

Le dispositif de revêtement, tel qu'il est décrit en se référant à la figure 3, peut être employé d'une manière semblable pour revêtir des feuilles de verre individuelles pendant leur transport à travers une station de revêtement.

#### 5 Exemple 5.

Au moyen du dispositif montré à la figure 3, on forme sur des rubans de verre, au cours de leur fabrication, des revêtements de diverses compositions ayant une épaisseur et des propriétés optiques uniformes.

10 Le tableau ci-dessous indique les réactifs utilisés pour former ces revêtements, de même que la température du verre lors du contact avec les réactifs, la composition du revêtement formé et certaines de ses propriétés.

15 Dans chaque cas, on utilise l'azote sec en tant que gaz porteur inerte des réactifs, le revêtement étant effectué dans une ambiance dépourvue d'oxygène. Le verre revêtu est maintenu hors de contact de l'air jusqu'à ce que sa température soit suffisamment basse pour écarter tout risque de modification chimique du revêtement.

TABLEAU

20	1 <sup>er</sup> réactif, introduit par la tuyère 27	2 <sup>d</sup> réactif, introduit par la tuyère 28	Température du verre °C	Composition du revêtement formé	Propriétés du revêtement
	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\text{H}_2\text{S}$	200	$\text{PbS}$	Gris en réflexion, jaune - brun en transmission pour une épaisseur de 500 Å
	$\text{SiH}_4$	$\text{NH}_3$	600	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Chimiquement très stable ; indice de réfraction voisin de celui du verre ; donc, pratiquement invisible
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{CH}_4$	150	$\text{Cr}_3\text{C}_2$	Dur ; résistant aux acides ; réfléchissant la lumière ; gris neutre en transmission.
	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$	250	$\text{GaAs}$	semi-conducteur

Des feuilles de verre peuvent être revêtues

dans les mêmes conditions.

Exemple 6.

Un ruban de verre est revêtu en faisant usage du dispositif représenté à la figure 3. Lorsqu'il arrive au poste de revêtement, le ruban de verre a une température de 600°C. Le ruban est exposé, au poste de revêtement, à une atmosphère dépourvue d'oxygène et enrichie en hydrogène.

Des vapeurs de chlorure de vanadium ( $\text{VCl}_4$ ), entraînées par un courant d'hydrogène, sont déchargées sur le verre par la tuyère d'alimentation 27. Des vapeurs de bromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ) entraînées par un courant d'hydrogène, sont déchargées par la tuyère d'alimentation 28.

Dans une zone de revêtement, sous le capot 26, se forme un revêtement de borure de vanadium ( $\text{VB}_2$ ), sur le ruban de verre. Le revêtement présente une teinte grise. Les portions successivement revêtues du ruban ne sont pas mises en contact avec l'air tant que leur température n'est pas suffisamment basse pour éviter le risque de modification chimique du revêtement.

Des revêtements de silicium métallique peuvent être formés d'une manière semblable en exposant le verre, alors qu'il est à la température de 500°C, à des vapeurs d'hydruure de silicium ( $\text{SiH}_4$ ). Dans un tel procédé, il est important de protéger le revêtement vis-à-vis de l'oxydation.

Des feuilles individuelles de verre peuvent être revêtues dans les mêmes conditions.

Exemple 7.

Des feuilles de verre sont revêtues au moyen d'un dispositif tel que représenté à la figure 4. Les feuilles de verre, dont l'une est représentée en 33, sont placées sur un transporteur 34 et transportées à travers un poste de revêtement. Les feuilles de verre qui arrivent à cette station ont une température d'environ 200°C.

Ce poste de revêtement comprend une enceinte (non représentée) par laquelle le transporteur 34 passe ; à l'intérieur de cette enceinte se trouve un passage d'écoulement de gaz 35 par lequel on fait s'écouler un courant de gaz contenant le précurseur de la matière de revêtement, en contact avec le verre, dans la direction transversale par rapport au déplacement des feuilles de verre.



Une tuyère d'alimentation 36 mène horizontalement à ce passage d'écoulement à partir d'une conduite d'entrée 37. Les gaz en excès, qui quittent le passage 35, sortent par un conduit d'évacuation 38 dont l'entrée est intérieurement subdivisée par des cloisons 39 en plusieurs parcours d'écoulement, situés côte à côte.

La longueur du passage d'écoulement 35 (c'est-à-dire sa dimension normale à la direction de déplacement des feuilles de verre) est de 1 m et sa hauteur est de 20 mm.

L'enceinte susdite, du poste de revêtement, est remplie d'azote, l'oxygène étant exclu ; on y maintient une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter l'entraînement d'air dans la zone de revêtement. Des vapeurs de nickel carbonyle entraînées par un courant d'azote, sont introduites par la tuyère d'alimentation 36. L'alimentation en cette substance et le débit d'aspiration des gaz en excès par le conduit d'évacuation 38 sont tels qu'ils établissent un écoulement substantiellement non turbulent le long du passage 35 et assurent qu'un revêtement se forme sur la surface des feuilles de verre, revêtement qui est constitué substantiellement exclusivement par la décomposition de la substance organique dans la couche limite de vapeur, en contact avec les feuilles de verre chaudes. Le résultat est qu'un revêtement de nickel d'une épaisseur de 100 Å, se forme sur chaque feuille de verre. Les revêtements apparaissent gris en transmission et en réflexion. Chaque revêtement a une épaisseur uniforme et a une structure et des propriétés optiques uniformes. Les revêtements transmettent uniformément la lumière dans une large gamme de longueurs d'onde visibles. Les revêtements présentent une transmission diffuse minimale.

La modification des revêtements au contact de l'air est évitée en contrôlant l'atmosphère à laquelle sont exposés les revêtements formés sur les feuilles au poste de revêtement et en gardant la température des feuilles de verre, alors que ces dernières quittent la station de revêtement, à une valeur suffisamment basse.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre, dans lequel on met une telle face en contact, alors qu'elle est à température élevée, avec un milieu gazeux qui est constitué de ou contient une substance ou des substances en phase gazeuse, substance ou substances qui subissent une réaction chimique ou une décomposition pour former ledit métal ou ledit composé métallique sur ladite face, caractérisé en ce que l'on fait s'écouler ledit milieu gazeux le long de ladite face en une couche substantiellement non turbulente, le long d'un passage d'écoulement qui est délimité en partie par la face du verre et qui mène à un conduit d'évacuation par lequel le milieu résiduel est écarté de ladite face.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la hauteur dudit passage d'écoulement, mesurée normalement à ladite face n'excède en aucun point 40 mm.
3. Procédé selon une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit passage d'écoulement s'amenuise dans le sens de l'écoulement du gaz, au moins sur une partie terminale de sa longueur, menant audit conduit d'évacuation.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit passage d'écoulement s'étend seulement sur une partie d'au moins une dimension de la surface à revêtir et ledit passage d'écoulement se déplace relativement audit substrat de manière à former le revêtement progressivement sur des parties successives, le long de ladite face.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit déplacement relatif se produit dans une direction parallèle à la direction dans laquelle un gaz s'écoule le long dudit passage d'écoulement.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite face est la face supérieure d'un ruban de verre qui se déplace de façon continue à une vitesse d'au moins 2 mètres par minute, parallèlement à son axe longitudinal et dans la direction dudit écoulement de gaz.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la longueur dudit passage d'écoulement (c'est-à-dire

sa dimension, mesurée dans la direction de l'écoulement du gaz qui y passe) ne dépasse pas 2,0 mètres.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la longueur dudit passage d'écoulement (c'est-à-dire sa dimension, mesurée dans la direction de l'écoulement de gaz qui y passe) n'est pas inférieure à 10 cm.

9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'un courant d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène et un courant séparé de composé métallique vaporisé, avec lequel l'oxygène réagit pour former un revêtement d'oxyde métallique sur ladite face, sont introduits continûment dans ledit passage d'écoulement.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit milieu gazeux contient un composé d'étain vaporisé et un revêtement d'oxyde d'étain est formé sur ladite face.

11. Procédé selon une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce qu'un milieu gazeux, constitué de ou contenant undit composé métallique vaporisé, est introduit continûment dans ledit passage d'écoulement et induit un écoulement d'air dans et le long dudit passage.

12. Procédé selon une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le milieu gazeux qui pénètre dans ledit passage d'écoulement, comprend une couche de composé métallique vaporisé et une couche de gaz contenant de l'oxygène qui est introduite entre ladite couche de composé métallique vaporisé et ladite face.

13. Procédé selon une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le milieu gazeux pénétrant dans ledit passage d'écoulement comprend une couche supérieure de gaz contenant de l'oxygène et une couche de composé métallique vaporisé qui s'écoule sous une telle couche supérieure.

14. Procédé selon une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la composition dudit milieu et les conditions de température auxquelles il est exposé sont telles que ledit revêtement se forme sur ladite face, à raison d'au moins 700 Å par seconde.

15. Procédé selon une des revendications 1 à 14, mis en oeuvre pour déposer un revêtement sur un ruban continu de verre qui se déplace parallèlement à son axe longi-

nal, dans la même direction que l'écoulement du gaz le long dudit passage d'écoulement, caractérisé en ce que le milieu gazeux qui s'écoule le long dudit passage d'écoulement, provient au moins en partie d'un courant de gaz qui pénètre dans ledit passage à partir d'un parcours qui fait un angle de 45° ou moins avec ladite face.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le milieu, qui s'écoule le long dudit passage d'écoulement, provient de deux ou plusieurs courants d'alimentation gazeux qui pénètrent dans ledit passage à partir de parcours, dont l'angle moyen d'inclinaison sur ladite face est de 45° ou moins.

17. Procédé selon les revendications 15 et 16, caractérisé en ce que le milieu gazeux qui s'écoule le long dudit passage d'écoulement provient de courants d'alimentation gazeux de compositions différentes, qui pénètrent dans ledit passage à partir de parcours qui font un angle de 20° à 35° entre-eux.

18. Procédé selon une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ledit conduit d'évacuation a la forme d'une cheminée dirigée vers le haut, à partir de ladite face.

19. Procédé selon une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que ledit conduit d'évacuation comprend plusieurs passages séparés, répartis côte à côte sur substantiellement toute la largeur du parcours d'écoulement de gaz par ledit passage d'écoulement.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'évacuation des gaz par différents passages d'évacuation est réglée séparément.

21. Procédé selon une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que ledit substrat est un ruban de verre formé par le procédé de flottage, et en ce que ledit passage d'écoulement est situé en aval de la sortie de la cuve, dans une zone dans laquelle le verre a une température comprise entre 100° et 650°C.

22. Dispositif de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre par contact d'une telle face, alors qu'elle est à température élevée, avec un milieu gazeux constitué de ou contenant une substance ou des substances en phase gazeuse, substance ou substances qui subissent une réaction chimique ou une décomposition pour former ledit métal ou composé métal-

lique sur ladite face, comprenant des moyens de support dudit substrat, des moyens de chauffage d'un tel substrat, des moyens d'alimentation en milieu gazeux d'un espace dans lequel une telle face est exposée et des moyens d'évacuation du milieu inutilisé hors de cet espace, caractérisé

5 en ce qu'il comprend un capot qui est monté en position telle qu'il délimite, avec la face à revêtir du substrat, un passage d'écoulement de faible hauteur, en ce que lesdits moyens d'alimentation sont agencés pour décharger un milieu gazeux dans un tel passage d'écoulement à une de ses extrémités, et en ce que l'extrémité opposée dudit passage d'écoulement de faible hauteur mène à un conduit d'évacuation, par lequel le milieu résiduel peut être écarté dudit passage.

10

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'espacement dudit capot par rapport auxdits moyens de support du substrat est tel que, lorsqu'un substrat est disposé pour recevoir un revêtement, la hauteur dudit passage d'écoulement de faible hauteur, mesurée normalement à ladite face, ne dépasse en aucun point 40 mm.

15

24. Dispositif selon une des revendications 22 et 23, caractérisé en ce que ledit passage d'écoulement s'amenuise vers ladite extrémité opposée de celui-ci.

20

25. Dispositif selon une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour déplacer un substrat par rapport audit capot alors que le substrat est supporté par lesdits moyens de support, dans la même direction que celle dans laquelle s'écoule le gaz le long dudit passage d'écoulement de faible hauteur.

25

26. Dispositif selon la revendication 25, caractérisé en ce que la longueur dudit passage d'écoulement de faible hauteur (c'est-à-dire sa dimension, mesurée dans la direction d'écoulement du gaz qui y passe) n'est ni supérieure à 2,0 mètres, ni inférieure à 10 cm.

30

27. Dispositif selon une des revendications 22 à 26, caractérisé en ce que lesdits moyens d'alimentation en gaz comprennent au moins un conduit, disposé de manière à décharger le milieu gazeux dans ledit passage d'écoulement de faible hauteur en induisant un écoulement d'air dans ledit passage.

35

28. Dispositif selon une des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que lesdits moyens d'alimentation en gaz comprennent au moins deux conduits, disposés de manière à déchar-

ger des courants de gaz dans ledit passage d'écoulement de faible hauteur, sous la forme de couches d'écoulement situées les unes au-dessus des autres.

29. Dispositif selon une des revendications 22 à 28, caractérisé en ce que lesdits moyens d'alimentation en gaz comprennent au moins un conduit, disposé de manière à décharger un courant de gaz dans ledit passage de faible hauteur sous une inclinaison de moins de 45° vis-à-vis de la face du substrat à revêtir.

30. Dispositif selon la revendication 29, caractérisé en ce que lesdits moyens d'alimentation en gaz comprennent deux ou plusieurs conduits, disposés de manière à décharger des courants de gaz dans ledit passage de faible hauteur, suivant des parcours dont l'angle moyen par rapport à la face du substrat à revêtir est de 45° ou moins.

31. Dispositif selon une des revendications 29 et 30, caractérisé en ce que les moyens d'alimentation en gaz comprennent des conduits disposés de manière à décharger des courants de gaz dans ledit passage d'écoulement de faible hauteur suivant des parcours qui font entre-eux un angle de 20° à 35°.

32. Dispositif selon une des revendications 22 à 31, caractérisé en ce que ledit conduit d'évacuation a la forme d'une cheminée dirigée vers le haut, à partir de ladite face.

33. Dispositif selon la revendication 32, caractérisé en ce que la paroi arrière de ladite cheminée est inclinée vers le haut et vers l'arrière, à partir de la base de la cheminée, par rapport à l'avant de la cheminée.

34. Dispositif selon une des revendications 22 à 33, caractérisé en ce que lesdits moyens de support du substrat sont capables de supporter un ruban de verre ayant une largeur d'au moins 2 mètres et se déplaçant parallèlement à son axe longitudinal et en ce que la dimension correspondante, c'est-à-dire la largeur, dudit passage d'écoulement de faible hauteur, est d'au moins 1,8 mètres.

35. Dispositif selon la revendication 34, caractérisé en ce que le conduit d'évacuation comprend plusieurs passages d'évacuation séparés, répartis côte à côte sur substantiellement toute la largeur du parcours d'écoulement des gaz par ledit passage d'écoulement de faible hauteur.

36. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour contrôler indépendamment l'évacuation des gaz par lesdits passages d'évacuation séparés.

37. Dispositif selon une des revendications 22 à 36, caractérisé en ce qu'il est disposé en aval d'une cuve de flottage destinée à la fabrication d'un ruban de verre par le procédé du flottage, afin de déposer un revêtement sur la face supérieure dudit ruban de verre à un endroit où le verre a une température comprise entre 100° et 650°C.





